



特 許 願 B 後記号なし

昭和48年 6 月 4 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

オルガノシリコン組成物 ^{ソセイブツ}

2. 発明者

住所 群馬県安中市新堀字八幡平787
氏名 オノノアキ
小野 義昭

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(206) 信越化学工業株式会社
氏名(名称) 代表取締役社長 小林 周 蔵

4. 代理人 住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
新井ビル (電話東京(270) 0858, 0859)

氏名 新井 山 本 亮 一

5. 添付書類の目録 (1) 明細書 方式 ^特 1 通
(2) 願書副本 1 通
(3) 委任状 1 通

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-10851

④3公開日 昭50.(1975) 2. 4

②1特願昭 48-62810

②2出願日 昭48.(1973) 6. 7

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6653 45
6737 48

250081
2408817

明 細 書

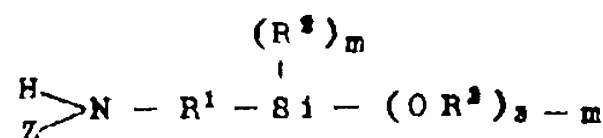
1. 発明の名称

オルガノシリコン組成物

2. 特許請求の範囲

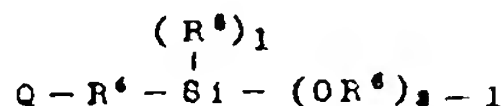
イ)、一般式 $\text{HO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n-\text{H}$ (式中、
n は 2 以上の整数) で示される両末端に水酸基
をもつジメチルポリシロキサン、および

ロ)、a) 一般式



(式中、 R^1 は炭素数 1~4 の 2 価炭化水素基、
 R^2 および R^3 は炭素数 1~4 の同種または異種
の 1 価炭化水素基、Z は水素原子またはアミノ
アルキル基であり、m は 0 または 1 である。)
で示されるアミノ基含有アルコキシシランと、

b) 一般式



(式中、 R^1 は炭素数 1~4 の 2 価炭化水素基、
 R^2 および R^3 は炭素数 1~4 の同種または異種
の 1 価炭化水素基、1 は 0 または 1 である) で
示されるエポキシ基含有アルコキシシランとの
反応生成物、

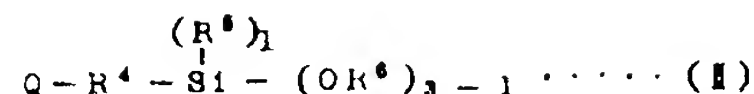
を主剤として成るオルガノシリコン組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なオルガノシリコン組成物に
関するもので、とくに織物、紙、皮革などにすぐ
れた撥水性を付与することのできる被覆剤に關す
るものである。

従来、織物などに撥水性を付与するには、オル
ガノポリシロキサンが有効であり、工業的にはメ
チルハイドロジェンポリシロキサンを主成分とし
た撥水剤が使用されていた。これによる織物の加
工は、適当な金属触媒を併用し加熱処理という方
法で行なわれ、すぐれた撥水性を付与することが
できたが、反面、架橋が過多におこるため織物が

b) 一般式



(式中、 R^4 は炭素数1~4の2価炭化水素基、 R^5 および R^6 は炭素数1~4の同種または異種の1価炭化水素基、1は0または1である)で示されるエポキシ基含有アルコキシシランとの反応生成物、

を主剤として成るものである。

これを説明すると、イ)成分は両末端に水酸基をもつ通常のシメチルポリシロキサンであつて、この重合度についてはとくに制限はないが、通常は、良好な作業性およびすぐれた撥水性を得るという点から、25℃における粘度が100~50,000cSの範囲にあるものが好ましい。

つぎに、ロ)成分は前記した(I)式のアミノ基含有アルコキシシランと、(II)式のエポキシ基含有アルコキシシランとの反応生成物であるが、このアミノ基含有アルコキシシランとしては、

硬くなり、チヨークマークが発生し、また金属系触媒を使うため染色堅牢度の低下がはげしいという欠点があつた。これにはまた、この処理に関して加熱が必要とされるために適用範囲がせまいという欠点もあつた。

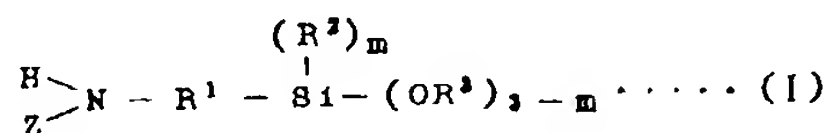
この発明は、かかる欠点のないオルガノシリコン組成物を提供しようとするもので、これは

イ)、一般式 $HO-(Si(CH_3)_2O)_nH$ (式中、

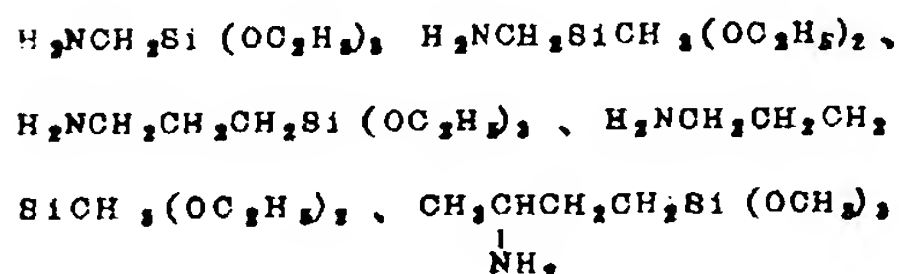
n は2以上の整数)で示される両末端に水酸基

をもつシメチルポリシロキサン、および

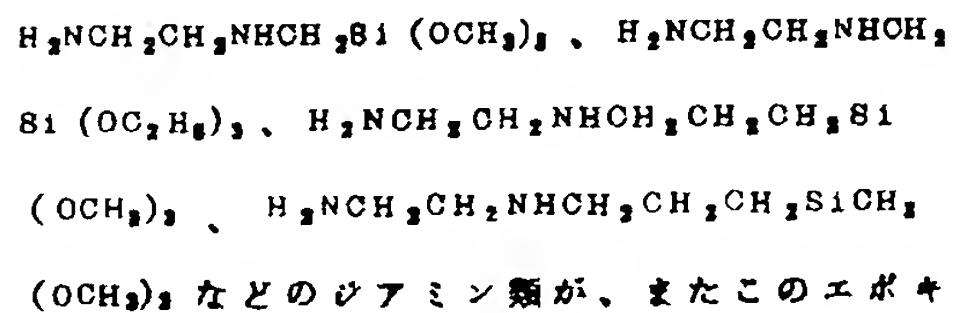
ロ)、a) 一般式



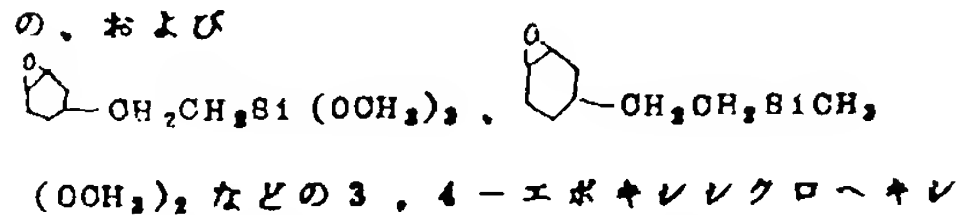
(式中、 R^1 は炭素数1~4の2価炭化水素基、 R^2 および R^3 は炭素数1~4の同種または異種の1価炭化水素基、 Z は水素原子またはアミノアルキル基であり、 m は0または1である。)で示されるアミノ基含有アルコキシシランと、



などのモノアミン類、および



などのジアミン類が、またこのエポキシ基含有アルコキシシランとしては $\begin{array}{c} CH_2CHCH_2 \\ | \\ O \end{array}$ $OCH_2CH_2OH, Si(OCH_3)_3, CH_3CHCH_2OCH_2CH_2OH, SiCH_3(OCH_3)_3$ などのグリシドキシ基をもつもの、および



などの3,4-エポキシレクロヘキシル基をもつものなどが例示される。

この(II)式のエポキシ基含有アルコキシシランと、(I)式のアミノ基含有アルコキシシラン

とを、約50~150℃に1~7時間程度加熱すると、エポキシ基とアミノ基が反応し、目的とするロ)成分が得られる。なお、この両者の反応モル比はアミノ基含有アルコキシシラン1モルに対し、エポキシ基含有のアルコキシシランをおおむね0.5~2.0モルとすることがよく、このようにして得られるロ)成分を前記イ)成分に組合せ使用することにより織物、紙、皮革などを被覆処理するのに好適とされるオルガノシリコン組成物が得られる。

イ)成分とロ)成分の配合は、どのような方法によつてもよく、例えばまずイ)成分を適宜有機溶剤で0.1~10重量%程度の濃度に希釈し、これにロ)成分を添加混合することにより均一な溶液が得られる。

この場合、イ)成分に対して使用するロ)成分の混合比はイ)成分の分子量によつてある程度定まるが、通常はイ)成分の100重量部に対して

ロ) 成分をおおむね0.1~100重量部の割合で使用すればよく、例えばまずイ) 成分を有機溶剤で0.1~10重量%程度の濃度に希釈し、これにロ) 成分を添加混合することによつて処理液を調整することができる。なお、このイ) 成分とロ) 成分とから処理液を調整するにあつては、両成分の均一な混合および作業性という観点から適当な有機溶剤で希釈するのが好ましいか、有機溶剤を使用しなくてもよい。

このようにして得られる本発明のオルガノシリコーン組成物は、通常の方法例えば浸漬とかスプレー塗布などによつて天然繊維、^{合成繊維}など各種繊維から成る織物の撥水処理に適用されるほか、紙、皮革、各種材質の壁などにも好適に適用され、加熱処理を必要とせずに、撥水性、柔軟性、耐摩耗性にすぐれた硬化被膜を与えるという利点をもっている。これは組成物中のロ) 成分が反応性に富んだアミノ基を有するアルコキシシランと、エポキシ基を

有するアルコキシシランとをあらかじめある程度反応させたものであるので、ロ) 成分自体でも十分硬化被膜を形成し得るうえに、これと共存するイ) 成分に含まれるシラノール基がロ) 成分中にかなりの量含まれているアルコキシ基と容易に縮合反応を起すことと、こうして形成される硬化被膜はエポキシ樹脂とシリコーン樹脂の両性質を併せもっていることによるためと考えられる。

すなわち、本発明のオルガノシリコーン組成物で織物进行处理すると、すぐれた撥水性が与えられと同時に、従来のメチルヒドロジェンポリシロキサン系の撥水剤に比較して、より柔軟な風合いが与えられるほか、チョークマークの発生が起らず、また金属系の触媒を使用していないため、染色けんろう度の低下が小さいという利点もたらされる。

つぎに、本発明の実施例をあげる。

実施例 1

N-(β アミノエチル)- γ アミノプロピルトリメトキシシランの1モルと、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの1モルとを■かくはん混合しながら80~100℃で3時間反応させ、得られた生成物の0.001重量部を、末端ヒドロキシ基をもつジメチルポリシロキサン(5,000CS、25℃)の1.5重量%トルエン溶液100重量部に添加し、よくかくはんして均一に混合された処理液を調製した。

この処理液にテトロンタフタを含浸し、風乾後150℃/3分で加熱処理して得られたテトロンタフタは、スプレー方式撥水性試験で100という良好な結果を与えた。

実施例 2

実施例1のようにして調製した処理液にテトロンタフタ、ナイロンタフタ、綿をそれぞれ含浸後風乾し、150℃/3分で加熱処理した。また従来の撥水剤との性能を比較するため、メ

チルヒドロジェンポリシロキサン型撥水剤(シリコーン濃度30%)をトルエンで希釈して5重量%濃度とし、これに金属触媒2重量%を添加してよくかくはんし均一に混合された処理液を調製した。この処理液を用いて前例と同様にしてテトロンタフタ、ナイロンタフタ、綿进行处理した。

このようにして得られた処理織物について、撥水性、柔軟性、チョークマーク発生試験をしたところ第1表の結果を得た。

第 1 表

これにより本発明の撥水剤は、各種繊維織物に優れた表面特性を与えることがわかる。

実施例 3

実施例 1 と同様にして調製した処理液を、スプレーでセルロース系の紙およびポリエチレンラミネート紙に吹きつけ、25℃、湿度50%の空气中に8時間放置した後、その撥水性を調べたところ、良好な撥水性が得られた。

実施例 4

実施例 1 のようにして調製した本発明の処理液、および実施例 2 のようにして調製したメチルヒドロジエンポリシロキサン型撥水剤の処理液に、タイヤニックスフアーストネービーブルー BN (三菱化成社製、アントラキノン系染料商品名) で染色したポリエステル 100% 織物を合浸後、風乾し 150℃/3 分で加熱処理した。こうして得られた処理織物について色の変化、摩擦堅ろう度を測定したところ、第 2 表

測定項目 処理剤	本発明の撥水剤		メチルヒドロジエン型撥水剤		未処理	
	ナイロン タフタ	ナイロン タフタ	ナイロン タフタ	ナイロン タフタ	ナイロン タフタ	ナイロン タフタ
スプレー方式 撥水剤	100	100	100	100	100	0
柔軟性* (単位%)	18.4	11.2	12.0	43.0	29.9	45.2
チヨークママーグ [※] 発生の有無	無	無	無	有	有	やや有
						28.3

*柔軟性：風合メーターを用い、20cm×20cmの大きさの処理織物について測定した。

※チヨークママーグの発生：織物の表面を直径1mmの金属棒に100gの荷重をかけて擦過し、白いすじがくどうかをを目で観察した。

の結果が得られた。

第 2 表

測定項目 処理剤	変 色	摩擦堅ろう度	
		乾	湿
本発明	5	4-5	4-5
従来品	3	3	3
未処理	5	4-5	4-5

摩擦堅ろう度：JIS L 0849-1967 に基いて学振

型試験機により測定した。

代理人

弁理士 山本 亮一